

2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-147811

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 B 7/36

識別記号

庁内整理番号  
7161-5E

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月11日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ゴム、プラスチック被覆電線

⑯ 特 願 昭56-32767

⑰ 出 願 昭56(1981)3月6日

⑱ 発 明 者 伊東亮一

日立市日高町5丁目1番地日立  
電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 島崎行雄

日立市日高町5丁目1番地日立  
電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 新行内和夫

日立市日高町5丁目1番地日立  
電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 富田浩

日立市日高町5丁目1番地日立  
電線株式会社日高工場内

⑳ 出 願 人 日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤不二雄

明 細 書

発明の名称 ゴム、プラスチック被覆電線

特許請求の範囲

1. ゴムまたはプラスチック被覆電線の絶縁層或はシース上に、チオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物を主体とする硬化型着色インキによる印刷層を施したことを特徴とするゴム、プラスチック被覆電線。
2. ゴムまたはプラスチック被覆電線の絶縁層或はシース上に、チオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物を主体とする硬化型着色インキによる印刷層を施し、更にその上に、アクリルウレタンオリゴマまたはチオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物を主体とする硬化型透明塗料による保護層を施したことを特徴とするゴム、プラスチック被覆電線。

発明の詳細な説明

本発明はゴム、プラスチック被覆電線特にその絶縁層或はシース上に施した印刷層の耐摩耗性に

優れたゴム、プラスチック被覆電線に関するものである。

架橋ポリエチレンやエチレン-プロピレンゴムのように極性基をもたないポリオレフィン印刷インキが接着力に乏しい材料であり、例えばUL44のように印刷層に対する苛酷な試験規定がある場合には合格することが困難である。

プライマ処理や大炎酸化処理等を行なつて接着力を高める試みは知られているが、接着力は十分とはいえず、特に大炎酸化処理の場合には表面の平滑性が失われるため耐摩耗性がわるくなり、綿布による摩擦によつて印刷層が消失してしまう。また60℃24hの浸水、浸油試験において接着力が大巾に低下することが生じる。

従つて耐摩耗性にすぐれ、絶縁体に対する接着力にすぐれた印刷インキが提供されれば、工業上の寄与は極めて大きいものである。

本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消し、印刷層の耐摩耗性を大巾に向上させることができた新規なゴム、プラスチック被覆電線を提供することにある。

本発明の要旨は、ゴム、プラスチック被覆電線の絶縁層或はシース上に、チオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物を主体とする硬化型着色インキによる印刷層を施したことにある。

また、耐摩耗性のわるい絶縁層或はシースの場合には上記印刷層の上に更にアクリルウレタンオリゴマまたはチオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物を主体とする硬化型透明塗料による保護層を施したことにある。

本発明で用いられるゴム、プラスチックとは、ポリエチレン、プロピレン、エチレン系共重合体などのポリオレフィンや、天然ゴム、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムなどの合成ゴムや、ポリ塩化ビニルなどであり、これらを単独で或は2種以上混合して使用する。

- 3 -

れる。ところが耐摩耗性のわるい絶縁層或はシースの場合には印刷層の接着がすぐれていても絶縁層或はシースが摩耗するため印刷層が消失する。この場合にはアクリルウレタンオリゴマまたはチオール化合物と炭素-炭素二重結合から構成される混合物を主体とする透明塗料を望ましくは厚さ2 $\mu$ 以上になるように印刷層上に被覆し硬化させることによつて十分な効果が得られる。

アクリルウレタンオリゴマはアクリル基とウレタン基を含む化合物であり、例えば Uvithane 782、783、893 Thiokol 社商品) 等が該当する。アクリルウレタンオリゴマの粘度を低下させる目的で、ビニルピロリドン、エチルヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ベンジルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等の反応性希釈剤を可撓性と耐摩耗性を損なわない範囲で混合してもよい。これらの系に、印刷層を隠すべしな範囲で光増感剤、酸化防止剤等を含ませても一向に差し支えない。

- 5 -

またこれらを上記の方法によつて架橋したのもでもよい。

これらのゴム、プラスチックを主体とする系の中には酸化防止剤、難燃剤、滑剤、可塑剤、架橋促進剤、充填剤、着色剤等を配合しても一向に差し支えない。

チオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物とは例えば RCP レジン (Grace 社商品) と呼ばれているものが該当する。

この混合物中には着色剤、界面活性剤、酸化防止剤、光増感剤、安定剤、沈降防止剤等を含んでいてもよい。また、接着性を改善するためのビニル基を有するシラン化合物を含んでいても一向に差し支えないし、これらをプライマとして使用してもよい。これらの着色インキを硬化させる手段としては紫外線照射、電離性放射線照射、加熱による硬化等が該当する。

耐摩耗性にすぐれた絶縁層或はシースの場合には本発明の印刷手法によつて十分な効果が達成さ

- 4 -

また厚さは2 $\mu$ 以上が好ましい。2 $\mu$ 未満では耐摩耗性向上効果が不十分となる。

#### 実施例1.

第1図に示すように、14 AWGの導体心線1上に表1に示すようなシラングラフト-加水プロセス法によつて架橋したポリエチレン組成物を被覆して絶縁層2とした。その表面にチオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される混合物 RCP2311 (Grace 社商品) を主体とする表1の着色インキ (印刷層組成物) を印刷して印刷層3とし、これを紫外線照射 (80 W/cm<sup>2</sup>) によつて硬化した。

接着力は極めて強固であり、アセトンでこすつても容易に剥離しなかつた。

#### 実施例2

表1のような組成のポリエチレン組成物を14 AWGの導体心線1上に押出被覆して絶縁層とし、その表面に表1の着色インキを印刷して印刷層とし、これを電子線照射 (20 Mrad) によつて絶縁層と印刷層を同時に架橋させた。

- 6 -

実施例1と同様の結果が得られた。

### 実施例3

表1のようなエチレン-プロピレンゴム組成物を第2図に示すように、14AWGの導体心線21上に押出被覆した後、13kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気中で架橋させて絶縁層22とした。

この絶縁層上に表1に示すRCPレジン系着色インキを印刷して印刷層23とし、これを紫外線照射(80W/cm<sup>2</sup>)によつて硬化した。接着力は実施例1と同様であつた。

この表面に表1に示すRCPレジン2311系の透明塗料を厚さ10μに被覆して保護層24とし、これを紫外線照射(80W/cm<sup>2</sup>)によつて硬化させた。

### 実施例4

実施例3の印刷した絶縁層上に透明なアクリルウレタンオリゴマ系塗料を厚さ10μに被覆して保護層とし紫外線(80W/cm<sup>2</sup>)によつて硬化させた。

### 比較例1

- 7 -

ンダで混合した。

次に14AWG心線上に上記組成物を押出被覆し、80℃の水中で48時間浸漬して架橋した。

\*\*\* トリメチロールプロパントリメタクリレート。

\*\*\* Hooker Chemical社製難燃剤。

\*\*\*\* Ciba-Geigy社製酸化防止剤。

化学名：テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン

\*\*\*\* ジラウリルチオジプロピオネート。  
チオール化合物と炭素-炭素二重結合を含む化合物から構成される着色インキで印刷した場合、強固な接着力を付与する理由としては、チオール化合物の-SH基が炭素-炭素二重結合C=Cときわめて反応しやすいことから、SH基がRCPレジン中のC=Cと反応する他、一部が絶縁層中に残存したC=Cと反応するためと考えられる。

この接着性は従来極めて困難とされてきた、ブルムしやすい難燃剤や酸化防止剤等を多量に含む

実施例3の印刷した絶縁層をそのまま使用した。  
透明な保護層は使用しなかつた。

### 比較例2

実施例3の透明な保護層を1μの厚さに被覆した。

### 比較例3

実施例4の透明な保護層を1μの厚さに被覆した。

(注)

\* ポリエチレン(d=0.92、MI=2)

100重量部

ジクミルパーオキサイド 0.1

ビニルトンメトキシシラン 3

4,4'-チオビス(6-ターシャリブチル-m-クレゾール) 0.1

からなる混合物を押出機によつてグラフト化処理を行ない、ペレットを製造した。

次に上記ペレットとジブチル錫ジウラレートを含むポリエチレンマスタバッチペレットをジブチル錫ジウラレート濃度が0.1重量部になるようブレ

- 8 -

組成に対しても有効であり、応用範囲は多岐にわたる。また、ここで用いた透明なオリゴマは可撓性にすぐれている他、耐摩耗性、表面平滑性、耐水性、耐油性も良好であり、絶縁層の特性を損なわない。

### 試験方法

耐摩耗性=UL44、JIS K 5400に規定されている摩耗試験を採用した。

耐水性：UL44、JIS K 5400に準拠した。60℃、24h

耐油性：UL44、JIS K 5400に準拠した。60℃、24h

### 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の2様の実施例を示す斜視説明図である。

1：導体心線、2：絶縁層、  
3：印刷層、4：保護層。

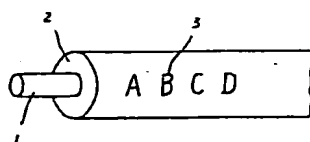
代理人 弁理士 佐藤 不二雄



(重量部表示)

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
絶縁層組成成分	ポリエチレン ( $d=0.92$ , $MI=0.3$ ) エチレンプロピレン ゴム ( $ML_{1+2}=40$ ) シラングラフトポリエチレン ジクミルパーオキサイド	100	100	—	—	—	—	—
	TMPT **	—	5	—	—	—	—	—
	デカブロモジフエニル エーテル	—	—	30	3	—	3	—
	デクロランプラス	—	30	—	—	—	—	—
	タルク	—	—	30	と	—	と	—
	サーマルカーボン	—	—	1	同	—	同	—
	酸化アンチモン	—	30	20	—	—	—	—
	酸化亜鉛	—	—	5	じ	—	じ	—
	***** イルガノックス1010	—	2	2	—	—	—	—
	***** DLTOP	—	2	2	—	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	0.5	—	—	—	—
	ステアリン酸亜鉛	—	1	—	—	—	—	—
印刷層組成成分	RCPレジン2311	100	100	100	100	100	100	100
	酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20
	カーボン	5	5	—	—	—	—	—
	ベンゾインイソプロ ビルエーテル	5	5	5	5	5	5	5
	***** イルガノックス1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ビニルトリエトキシ シラン	—	1	1	1	1	1	1
	保護層組成成分	RCP 9311	—	—	100	—	—	100
UVithane 783		な	な	—	80	な	—	80
エチルヘキシル アクリレート		—	—	—	20	—	—	20
ベンゾインイソプロ ビルエーテル		し	し	5	5	し	5	5
***** イルガノックス1010		—	—	0.1	0.1	—	0.1	0.1
耐摩耗性試験 (回)								
初 期		100<	100<	100<	100<	10	30	40
浸水後		50<	50<	50<	50<	—	—	—
浸油後		50<	50<	50<	50<	—	—	—

才 1 2



才 2 2

